

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juni 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/049480 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 8/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012113

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Oktober 2003 (31.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
402 55 123.5 26. November 2002 (26.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH** [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HENNIGE, Volker** [DE/DE]; Gerstenkamp 53, 48249 Dülmen (DE). **HYING, Christian** [DE/DE]; Bruktererstrasse 3, 46414 Rhede (DE). **HÖRPEL, Gerhard** [DE/DE]; Lerchenhain 84, 48301 Nottuln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH**; Intellectual Property Management, Patente u. Marken Bau 1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SEPARATOR HAVING A LOW WATER CONTENT FOR AN ELECTROCHEMICAL CELL

(54) Bezeichnung: SEPARATOR MIT NIEDRIGEM WASSERGEHALT FÜR EINE ELEKTROCHEMISCHE ZELLE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a separator having a low water content for an electrochemical cell, comprising the following steps: (a) preparing a mixture consisting of (a-1) a lithium compound having a radical that volatilizes easily when heated, of (a-2) a solvent and/or dispersant, and of (a-3) optional additional mixture constituents; (b) producing a separator intermediate product with the mixture during which the lithium compound is, at least in part, exposed on the surface of the separator intermediate product; (c) heating the separator intermediate product to a temperature ranging from 50 to 350 °C for a predetermined time in order to remove the radical of the lithium compound, optionally pyrolytically, at least partially from the surface of the separator intermediate product and to create a separator having a low water content.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Separators mit niedrigem Wassergehalt für eine elektrochemische Zelle, das folgende Schritte umfasst: (a) Bereitstellung eines Gemisches, das (a-1) eine Lithiumverbindung mit einem sich bei Erwärmung leicht verflüchtigenden Rest, (a-2) ein Löse- und/oder Dispergiemittel und (a-3) gegebenenfalls weitere Gemischkomponenten umfasst; (b) Herstellung eines Separatorvorprodukts mit dem Gemisch, wobei auf der Oberfläche des Separatorvorprodukts zumindest teilweise die Lithiumverbindung exponiert vorliegt; (c) Erhitzen des Separatorvorprodukts auf eine Temperatur von 50 bis 350°C für eine vorbestimmte Zeit, um den Rest der Lithiumverbindung, gegebenenfalls pyrolytisch, zumindest teilweise von der Oberfläche des Separatorvorprodukts zu entfernen und den Separator mit niedrigem Wassergehalt zu schaffen.

WO 2004/049480 A2

Separator mit niedrigem Wassergehalt für eine elektrochemische Zelle

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Separators mit niedrigem Wassergehalt für eine elektrochemische Zelle, einen Separator, der nach diesem
5 Verfahren herstellbar ist, sowie eine elektrochemische Zelle, die einen solchen Separator mit niedrigem Wassergehalt umfasst.

Unter elektrochemischer Zelle oder Batterie sind in dieser Beschreibung Batterien und Akkumulatoren (Sekundärbatterien) jeder Art zu verstehen, insbesondere Alkali-, wie z.B.
10 Lithium-, Lithiumionen-, Lithium-Polymer-, und Erdalkali-Batterien und -Akkumulatoren und zwar auch in Form von Hochenergie- oder Hochleistungssystemen.

Elektrochemische Zellen umfassen gegenpolige Elektroden, die durch einen Separator unter Aufrechterhaltung von Ionenleitfähigkeit, voneinander separiert sind.

15
Herkömmlicherweise ist ein Separator ein dünner, poröser, elektrisch isolierender Stoff mit hoher Ionendurchlässigkeit, guter mechanischer Festigkeit und Langzeit-stabilität gegen die im System, z. B. im Elektrolyten der elektrochemischen Zelle, verwendeten Chemikalien und Lösemittel. Er soll in elektrochemischen Zellen die Kathode von der Anode elektronisch völlig
20 isolieren. Außerdem muss er dauerelastisch sein und den Bewegungen im System, z. B. im Elektrodenpaket beim Laden und Entladen, folgen.

Der Separator bestimmt maßgeblich die Lebensdauer der Anordnung, in der er verwendet wird, z. B. die einer elektrochemischen Zelle. Die Entwicklung wiederaufladbarer elektrochemischer
25 Zellen oder Batterien wird daher durch die Entwicklung geeigneter Separatormaterialien beeinflusst. Allgemeine Informationen über elektrische Separatoren und Batterien können z. B. bei J.O. Besenhard in „Handbook of Battery Materials“ (VCH-Verlag, Weinheim 1999) nachgelesen werden.

30 Hochenergiebatterien werden in verschiedenen Anwendungen eingesetzt, bei denen es darauf ankommt eine möglichst große Menge an elektrischer Energie verfügbar zu haben. Dies ist beispielsweise bei Traktionsbatterien aber auch bei der Not-Strom-Versorgung mit Batterien

(Auxillary Power Systems) der Fall. Die Energiedichte wird dabei häufig in gewichts- [Wh/kg] oder in volumenbezogenen [Wh/L] Größen angegeben. Augenblicklich werden in Hochenergiebatterien Energiedichten von 350 bis 400 Wh/L und von 150 bis 200 Wh/kg erreicht. Die abgefragte Leistung bei solchen Batterien ist nicht so groß, so dass man 5 Kompromisse hinsichtlich des Innenwiderstandes machen kann. Das heißt, dass die Leitfähigkeit des Elektrolyt gefüllten Separators beispielsweise nicht so groß sein muss wie bei Hochleistungsbatterien, so dass dadurch auch andere Separatorkonzepte möglich werden.

So können bei Hochenergiesystemen auch Polymerelektrolyte eingesetzt werden, die mit 0,1 10 bis 2 mS/cm eine doch recht geringe Leitfähigkeit besitzen. Solche Polymerelektrolytzellen können nicht als Hochleistungsbatterien eingesetzt werden.

Separatormaterialien für die Anwendung in Hochleistungsbatteriesystemen müssen folgende Eigenschaften besitzen:

15 Sie müssen möglichst dünn sein, um einen geringen spezifischer Platzbedarf zu gewährleisten und um den Innenwiderstand klein zu halten. Um diese geringen Innenwiderstände zu gewährleisten ist es wichtig, dass der Separator auch eine große Porosität aufweist. Ferner müssen sie leicht sein, damit ein geringes spezifisches Gewicht erreicht wird. Außerdem muss die Benetzbarkeit hoch sein, da sonst nicht benetzte Totzonen entstehen.

20

In vielen, vor allem mobilen Anwendungen werden sehr große Energiemengen benötigt (z. B. in Traktionsbatterien). Die Batterien in diesen Anwendungen speichern im vollgeladenen Zustand also große Energiemengen. Hierfür muss der Separator sicher sein, da in diesen Batterien sehr große spezifische elektrische Energiemengen transportiert werden. Diese 25 Energien dürfen bei einer Fehlfunktion der Batterie bzw. bei einem Unfall nicht unkontrolliert freigesetzt werden, da dies unweigerlich zur Explosion der Zelle unter Feuererscheinung führen würde.

Derzeitig eingesetzte Separatoren bestehen überwiegend aus porösen organischen 30 Polymerfilmen bzw. aus anorganischen Vliesstoffen, wie z. B. Vliesen aus Glas- oder Keramik-Materialien oder auch Keramikpapieren. Diese werden von verschiedenen Firmen hergestellt. Wichtige Produzenten sind hier: Celgard, Tonen, Ube, Asahi, Binzer, Mitsubishi,

Daramic und andere.

Die Separatoren aus anorganischen Vliesstoffen oder aus Keramikpapier sind mechanisch unbeständig und brechen leicht. Dies führt zu Kurzschlüssen. Denn die Elektroden können
5 durch gebrochene Stellen leicht in Kontakt kommen.

Ein typischer organischer Separator besteht z. B. aus Polypropylen oder aus einem Polypropylen/Polyethylen/Polypropylen-Verbund. Ein großer Nachteil dieser organischen Polyolefinseparatoren ist deren relativ geringe thermische Belastbarkeit von unter 150 °C.
10 Schon ein kurz anhaltendes Erreichen des Schmelzpunkts dieser Polymere führt zu einem weitgehendem Schmelzen des Separators und zu einem Kurzschluss in der elektrochemischen Zelle, die einen solchen Separator einsetzt. Der Einsatz solcher Separatoren ist daher generell nicht sehr sicher. Denn beim Erreichen von höheren Temperaturen, insbesondere von mindestens 150°C oder gar mindestens 180°C werden diese Separatoren zerstört.

15

Neben dieser Instabilität bei hohen Temperaturen, weisen die Separatoren auf Polymerbasis weitere schwerwiegende Nachteile hinsichtlich der chemischen Beständigkeit auf. Die Polymere in den elektrochemischen Zellen werden nämlich durch den Kontakt mit den Elektroden auch bei normalen Betriebs- und Lagerungstemperaturen wie Raumtemperatur
20 langsam aber stetig angegriffen. Insbesondere kommt es beim Einsatz solcher Separatoren in elektrochemischen Zellen, die Lithium verwenden, zu Problemen. An der Kontaktfläche des Separators mit dem Lithium bzw. mit dem lithiierten Graphit wird das Polymer langsam angegriffen. Ferner werden die Polymer-Separatoren auch durch die während des Betriebs einer elektrischen Zelle entstehenden Stoffe auch im Inneren des Separators angegriffen. Dadurch
25 können diese Separatoren die Elektroden nicht mehr gesichert vor einem Kurzschluss schützen. Die Standzeit wird dadurch herabgesetzt. Außerdem nimmt die Kapazität einer elektrochemischen Zelle, die solche Separatoren einsetzt, mit der Zeit ab.

Um diese Nachteile zu überwinden, gab es erste Versuche anorganische Verbundmaterialien als
30 Separatoren einzusetzen. So wird in DE 198 38 800 C1 ein elektrischer Separator mit einer Verbundstruktur vorgeschlagen, der ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer darauf befindlichen Beschichtung umfasst. Das

Material des Substrates ist ausgewählt aus Metallen, Legierungen, Kunststoffen, Glas und Kohlefaser oder einer Kombination solcher Materialien, und die Beschichtung ist eine flächig durchgehende, poröse, elektrisch nicht leitende keramische Beschichtung. Der Einsatz der keramischen Beschichtung verspricht thermische und chemische Beständigkeit. Die Separatoren, die einen Träger oder ein Substrat aus elektrisch leitendem Material aufweisen (wie im Beispiel angegeben), haben sich allerdings als ungeeignet für Lithium-Ionen-Zellen herausgestellt, da die Beschichtung in der beschriebenen Dicke nicht großflächig fehlerfrei hergestellt werden kann. Somit kommt es sehr leicht zu Kurzschlüssen. Außerdem sind so dünne Metallgewebe, wie sie für sehr dünne Separatoren benötigt werden, kommerziell nicht verfügbar.

In vorangehenden Arbeiten (DE 101 42 622) wurde gezeigt, dass mit einem Material, das, ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer auf und in diesem Substrat befindlichen Beschichtung umfasst, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus gewebten oder ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Fasern von Glas oder Keramik oder einer Kombination solcher Materialien und die Beschichtung eine poröse, elektrisch isolierende, keramische Beschichtung ist, und wobei der resultierende Separator eine sehr geringe Dicke von kleiner 100 µm aufweist und biegsam ist, ein Separator herstellbar ist, der in Verbindung mit dem Elektrolyten einen genügend geringen Widerstand aufweist und trotzdem eine ausreichend große Langzeitbeständigkeit aufweist.

Der in DE 101 42 622 beschriebene Separator weist zwar eine sehr hohe Leitfähigkeit auf, jedoch genügt der dort beschriebene Separator immer noch nicht den Anforderungen an einen technisch einsetzbaren Separator bezüglich der Dicke und des Gewichts sowie der Sicherheit. Bei der geringen Dicke des Separators von unter 100 µm stellen sich nämlich Probleme der Art ein, dass mit den relativ großen Poren mit einheitlicher Verteilung die eine gute Ionenleitfähigkeit gewährleisten, das Wachstum von Dendriten erleichtert wird. Daher treten in der Praxis häufig Kurzschlüsse auf, wenn die Dicke der Separatoren sehr gering ist.

In der noch nicht veröffentlichten Anmeldung DE 102 08 277 wurde das Gewicht und die Dicke des Separators dadurch reduziert, dass ein Polymervlies eingesetzt wurde, aber auch die dort beschriebenen Ausführungsformen eines Separators genügen noch nicht allen Anforderungen

an einen Separator für eine Lithium-Hochenergiebatterie, insbesondere weil in dieser Anmeldung besonderer Wert gelegt wurde auf möglichst große Poren des Separators. Mit den dort beschriebenen, bis 5 µm großen Partikeln ist es aber nicht möglich, sehr dünne, zum Beispiel nur 10 - 20 µm dicke, Separatoren herzustellen, da hier nur einige wenige Partikel
5 übereinander zu liegen kämen. Dadurch würde der Separator zwangsläufig eine große Fehler- und Störstellendichte (z. B. Löcher, Risse, ...) aufweisen. Die großen Poren lassen jedoch das Wachstum von Dendriten zu, die sich leicht in den großen Poren bilden können. Somit treten auch bei diesen Separatoren in der Praxis häufig Kurzschlüsse auf. Zudem bestehen die großen Partikel in dieser Schrift aus Al_2O_3 und ZrO_2 . Aufgrund der hohen Dichte dieser Keramiken
10 weisen diese Separatoren außerdem ein großes Flächengewicht auf, wodurch die massenbezogene spezifische Energiedichte (in Wh/g) reduziert wird.

Bei all diesen Separatoren mit anorganischer Verbundstruktur wurde jedoch festgestellt, dass sie Wasser enthalten, insbesondere wenn sie bei hoher Luftfeuchtigkeit gelagert werden. Das
15 Wasser in einem solchen Separator liegt in zwei Formen vor: Zum einen in den sehr kleinen Poren des Separators, wo es aufgrund der Porenkondensation flüssig vorliegt; zum anderen in Form von teilweise hydrolysiertem keramischen Material, wie z.B. Siliziumdioxid, das auf der Oberfläche der Poren der anorganischen Verbundstruktur vorliegt. Wenn ein solcher feuchter Separator zur Herstellung von elektrochemischen Zellen verwendet wird, lässt sich in einem
20 Trocknungsschritt bei der Fertigung der elektrochemischen Zellen nur das in den Poren befindliche Wasser entfernen. Das Wasser, das in Form von teilweise hydrolisiertem keramischen Material vorliegt, lässt sich auf diese Weise jedoch nicht entfernen. Dies führt bei geladenen elektrochemischen Zellen, insbesondere bei Zellen, in denen Alkali- oder Erdalkali-Ionen eingesetzt werden, zu Problemen. Denn bei der Reaktion von Batteriebestandteilen mit
25 diesem Wasser kommt es zu exothermen batterieschädigenden Reaktionen. Dadurch wird die Zelle insgesamt sehr heiß, wodurch sehr viel Energie im ersten Ladezyklus verbraucht wird. Dies führt zu einer deutlich verschlechterten Langzeitstabilität. Außerdem treten vor allem lokal sehr große Überhitzungen auf. Dadurch kann die Zelle schon bei der Produktion so stark geschädigt werden, dass sie von Beginn an unbrauchbar ist.

30

Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zu Grunde ein Verfahren zur Herstellung eines nahezu wasserfreien Separators für eine elektrochemische Zelle bereitzustellen, einen

Separator, der nach diesem Verfahren herstellbar ist, sowie eine verbesserte elektrochemische Zelle, die einen solchen Separator umfasst.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren zur Herstellung eines Separators mit niedrigem Wassergehalt für eine elektrochemische Zelle gelöst, das folgende Schritte umfasst:

- (a) Bereitstellung eines Gemisches, das
 - (a-1) eine Lithiumverbindung mit einem sich bei Erwärmung leicht verflüchtigenden Rest,
 - (a-2) ein Löse- und/oder Dispergiermittel und
 - (a-3) gegebenenfalls weitere Gemischkomponenten umfasst;
- (b) Herstellung eines Separatorvorprodukts mit dem Gemisch, wobei auf der Oberfläche des Separatorvorprodukts zumindest teilweise die Lithiumverbindung exponiert vorliegt;
- (c) Erhitzen des Separatorvorprodukts auf eine Temperatur von 50 bis 350°C für eine vorbestimmte Zeit, um den Rest der Lithiumverbindung, gegebenenfalls pyrolytisch, zumindest teilweise von der Oberfläche des Separatorvorprodukts zu entfernen und den Separator mit niedrigem Wassergehalt zu schaffen.

Bei einer Ausführungsform der Erfindung umfasst der Schritt (b) die Kontaktierung eines porösen eine anorganische Beschichtung aufweisenden Trägers mit dem Gemisch aus Schritt (a), wobei das Gemisch vorzugsweise eine Lösung der Lithiumverbindung in einem Lösemittel ist, um die innere und/oder äußere Oberfläche des porösen Trägers mit dem Gemisch zu behandeln und das Separatorvorprodukt zu schaffen.

Der poröse eine anorganische Beschichtung aufweisende Träger umfasst vorzugsweise ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat, auf und in dem sich die anorganische Beschichtung befindet.

Die Kontaktierung und die Behandlung innerer und/oder äußerer Oberflächen eines porösen eine anorganische Beschichtung aufweisenden Trägers mit einem Gemisch kann z. B. so durchgeführt werden, dass der poröse eine anorganische Beschichtung aufweisende Träger von einer Rolle abgerollt wird, mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h bis 2 m/s, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 0,5 m/min bis 20 m/min und ganz besonders bevorzugt mit einer

Geschwindigkeit von 1 m/min bis 5 m/min durch zumindest eine Apparatur, welche das Gemisch auf und in den Träger bringt, wie z. B. eine Walze, und zumindest eine weitere Apparatur, welche das Erhitzen des Separatorvorprodukts ermöglicht, wie z. B. ein elektrisch beheizter Ofen, durchläuft und das so hergestellte Produkt auf einer zweiten Rolle aufgerollt wird. Auf diese Weise ist es möglich, einen erfindungsgemäßen Separator im Durchlaufverfahren zu schaffen. Auch die Vorbehandlungsschritte können im Durchlaufverfahren unter Beibehaltung der genannten Parameter durchgeführt werden.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn das Verfahren so durchgeführt wird, dass der poröse eine anorganische Beschichtung aufweisende Träger während des Behandlungsprozesses eine maximale Spannung in Längsrichtung von 10 N/cm, vorzugsweise von 3 N/cm aufweist. Unter Behandlungsprozessen werden dabei alle Verfahrensschritte verstanden, bei denen ein Material auf und in einen Träger gebracht wird. Vorzugsweise wird der Träger während des Behandlungsprozesses mit einer maximalen Kraft von 0,01 N/cm gespannt. Besonders bevorzugt kann es sein, wenn der Träger während des Behandlungsprozesses in Längsrichtung ungespannt geführt wird.

Durch die Kontrolle der Zugspannung während der Behandlung kann vermieden werden, dass eine Deformation (auch elastische) des Trägermaterials stattfindet. Durch eine evtl. Deformation (Dehnung) bei zu hoher Zugspannung kann die keramische Beschichtung dem Träger-Werkstoff bzw. Substrat-Werkstoff nicht folgen, was dazu führt, dass die Beschichtung sich auf der gesamten Fläche vom Substrat löst. Das daraus resultierende Produkt kann dann nicht bestimmungsgemäß verwendet werden.

Der poröse eine anorganische Beschichtung aufweisende Träger kann zum Beispiel ein Separator mit einer anorganischen Verbundstruktur sein, der bereits aus dem Stand der Technik bekannt ist. Somit kann vorteilhaft durch eine nachträgliche Behandlung ein im Hinblick auf den Wassergehalt verbesserter Separator geschaffen werden.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird erst nach einer Bestimmung der freien OH-Gruppen in dem porösen Träger, im Verhältnis zu der Anzahl dieser freien OH-Gruppen die 0,5 bis 1,5-fache, vorzugsweise 0,7 bis 1,0-fache stöchiometrische Menge an

Lithiumverbindung eingesetzt. Damit soll verhindert werden, dass sich Li_2O in zu großen Mengen bilden kann. Bei einem Überschuss der Lithiumverbindung von mehr als dem 1,5-fachen molaren Überschuss im Verhältnis zu der Anzahl der OH-Gruppen in dem Träger, kann sich nämlich Li_2O in größeren Mengen bilden. Wegen der Hygroskopie von Li_2O sollten größere Mengen an Li_2O aber vorzugsweise vermieden werden, da sonst der Wassergehalt des Separators nachteilig erhöht werden kann. Besonders bevorzugt wird daher im Verhältnis zu den OH-Gruppen eine äquimolare Menge an Lithium-Verbindung eingesetzt oder sogar ein Unterschuss an der Lithiumverbindung. Vorzugsweise sollte der Unterschuss aber nicht weniger als die 0,5-fache, besonders bevorzugt nicht weniger als die 0,7-fache stöchiometrische Menge an Lithiumverbindung im Verhältnis zu der Menge der OH-Gruppen eingesetzt werden.

Die Bestimmung der OH-Gruppen erfolgt nach folgendem Verfahren:

Eine im Vakuum bei 120°C getrocknete Probe (wobei nur Wasser nicht aber OH-Gruppen entfernt wurden) wird in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und seitlichem Ausgang für Gase vorgelegt. Dann tropft man zu dieser Probe langsam eine Lösung von 1 mol/L Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran. Bei der Umsetzung des Lithiumaluminiumhydrids mit OH-Gruppen entsteht Wasserstoff (und zwar in einer Stöchiometrie von 1 mol entweichendem Wasserstoff pro 1 mol OH-Gruppen in der Probe). Der entstandene Wasserstoff wird volumetrisch gemessen. Die Menge des entstandenen Wasserstoffs lässt sich so in die Anzahl der OH-Gruppen umrechnen.

Die Verringerung des Wassergehalts in einem nach dem oben beschriebenen Verfahren behandelten Separator lässt sich wie folgt erklären. Durch die Behandlung eines Separators, der gebundenes Wasser in Form von teilweise hydrolysiertem keramischen Material, wie z.B. Siliziumdioxid aufweist, werden Gruppen mit der Struktur $-\text{M}-\text{O}-\text{H}$ in Gruppen mit der Struktur $-\text{M}-\text{O}-\text{Li}$ überführt, wobei M für ein Element steht, das ein keramisches Material bildet. M ist dabei vorzugsweise ein Element der Gruppe 3A, 4A, 3B oder 4B des Periodensystems der Elemente, in der Regel eines der Elemente Silizium, Aluminium und Zirkonium. D.h. es wird eine Struktur geschaffen, in der über Sauerstoffbrücken an Atome eines der Elemente M gebundene Lithiumatome vorliegen. Selbst wenn durch widrige Umstände Wasser an diese Struktur gelangt, führt dies zu keinen großen Problemen. Zwar kann

eine geringfügige Hydrolyse der Struktur -M-O-Li wieder zur Rückbildung einer Gruppe mit der Struktur -M-O-H stattfinden. Diese zurückgebildete -M-O-H-Struktur ist aber nun isoliert. In ihrer Nachbarschaft gibt es keine weitere -M-O-H-Gruppe mehr, mit der zusammen sie freies Wasser freisetzt, das die Bestandteile der elektrochemischen Zelle schädigt.

5

Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist eine durch das erfindungsgemäße Verfahren erreichte Erhöhung der Leitfähigkeit eines mit einem Elektrolyten gefüllten erfindungsgemäßen Separators. In einem erfindungsgemäßen Separator, der mit einem Elektrolyten gefüllt ist, stehen die Oberflächenpositionen des Lithium-Ions für den Ladungstransport über die
10 Oberfläche zur Verfügung. Dies führt zu einer erhöhten Leitfähigkeit durch den Separator. Da dieser schnelle Ladungstransport ausschließlich über Lithium-Ionen erfolgt, kommt es zu einer vorteilhaften Erhöhung der Überführungszahl für Kationen. Dadurch kann vorteilhafterweise die Empfindlichkeit einer mit einem solchen Separator ausgestatteten elektrochemischen Zelle gegenüber hohen Entladeströmen verringert werden. Auf diese Weise wird vorteilhaft die
15 Polarisation in einer solchen elektrochemischen Zelle reduziert. Dies hat den zusätzlichen Vorteil, dass die Belastbarkeit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Separatoren erhöht ist. Somit können die elektrochemischen Zellen vorteilhaft mit größeren Strömen entladen werden.

20 Es ist aber auch möglich einen verbesserten Separator schon bei der Herstellung desselben gemäß der folgenden Ausführungsform zu schaffen. Bei dieser weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das Gemisch in Schritt (a) vorzugsweise eine Dispersion, die als weitere Gemischkomponenten

(a-3.1) ein Oxid-Sol, insbesondere ein Kieselsäuresol,

25 (a-3.2) keramische Partikel und

(a-3.3) gegebenenfalls feine Teilchen, umfasst,

wobei der Schritt (b) folgende Schritte umfasst:

(b-1) Bereitstellung von einem flächigen, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenen, flexiblen Substrat,

30 (b-2) Aufbringen der Dispersion in einer dünnen Schicht auf und in das Substrat, wobei das Separatorvorprodukt geschaffen wird,

und wobei im Schritt (c) durch das Erwärmen des Separatorvorprodukts auf 50 bis 350°C ein

Separator mit einem porösen eine anorganische Beschichtung aufweisenden Träger geschaffen wird.

Diese Ausführungsform hat den Vorteil, dass insgesamt weniger Schritte notwendig sind, um
5 einen Separator mit niedrigem Wassergehalt zu schaffen.

Das Substrat kann aus einem Vlies aus ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Polymerfasern, Keramikfasern oder Glasfasern bestehen.

10 Die feinen Teilchen können eine mittlere Primärpartikelgröße im Bereich von 1 bis 200 nm, vorzugsweise 2 bis 100 nm, ganz besonders bevorzugt 3 bis 50 nm aufweisen. Dadurch kann auf vorteilhafte Weise die Standzeit und Lebensdauer des Separators verbessert werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die feinen Teilchen ein pyrogenes Oxid der Elemente Silizium, Zirkonium und/oder Aluminium, wie z. B. Silica, insbesondere Aerosil
15 oder Aluminiumoxid.

Vorzugsweise weist die Dispersion als keramische Partikel Oxid-Partikel der Elemente Si und gegebenenfalls Al, und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 bis 5 µm, auf.

20

Die in Schritt (a) zu verwendende Lithiumverbindung wird vorzugsweise ausgewählt aus Lithiumnitrat, Lithiumchlorid, Lithiumcarbonat, Lithiumacetat, Lithiumformiat, Lithiumazid, Lithiummetallhydriden, wie z.B. LiAlH_4 , Lithiumalkoholaten oder lithiumorganischen Verbindungen.

25

Das Löse- oder Dispergiermittel in Schritt (a) kann wässrig oder nicht wässrig sein, wie z.B. Wasser, ein Alkohol, Keton, Ether, gesättigter und/oder ungesättigter Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch davon.

30 Der Träger ist bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ein flexibles Vlies mit einer auf und in diesem Vlies befindlichen porösen anorganischen Beschichtung, wobei das Material des Vlieses aus ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen

Polymerfasern ausgewählt sein kann. Es kann aber auch ein Vlies oder Gewebe aus Keramik- oder Glasfasern sein.

Vorzugsweise weist ein solches Vlies eine Dicke von höchstens 30 μm auf, ganz besonders
5 bevorzugt eine Dicke von 5 bis 30 μm .

Der poröse eine anorganische Beschichtung aufweisende Träger bzw. das flächige, eine Vielzahl von Öffnungen aufweisende, flexible Substrat umfasst bei einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Fasern, bevorzugt ausgewählt aus Fasern von
10 Polyamid, Polyacrylnitril, Polyester, wie z.B. Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyolefin, wie z.B. Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), Glasfasern oder Keramikfasern. Wenn der Träger bzw. das flexible Substrat Polymerfasern umfasst, können andere als die oben genannten Polymerfasern eingesetzt werden, sofern sie sowohl die für die Herstellung der Separatoren erforderliche Temperaturstabilität aufweisen als auch unter den
15 Betriebsbedingungen in einer Lithiumbatterie stabil sind. Bei einer bevorzugten Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Separator Polymerfasern auf, die eine Erweichungstemperatur von größer 100 °C und eine Schmelztemperatur von größer 110 °C aufweisen.

20 Der Träger bzw. das Substrat kann Fasern und/oder Filamente mit einem Durchmesser von 1 bis 150 μm , vorzugsweise 1 bis 20 μm , und/oder Fäden mit einem Durchmesser von 3 bis 150 μm , vorzugsweise 10 bis 70 μm , umfassen.

Bei einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist das Substrat ein Vlies mit einer Porenweite
25 von 5 bis 500 μm , vorzugsweise 10 bis 200 μm .

Vorzugsweise weist das flexible Vlies ein Flächengewicht von kleiner 20 g/m^2 auf.

Ferner ist bevorzugt, dass das flexible Vlies eine Porosität von mehr als 50 % aufweist.
30

Bei einer bevorzugten Ausführungsform weist die auf und in dem Vlies befindliche poröse anorganische Beschichtung keramische Oxid-Partikel der Elemente Si und gegebenenfalls Al,

und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von 0,1 bis 10 μm , vorzugsweise 0,5 bis 5 μm , auf.

Ganz besonders bevorzugt weist die auf und in dem Vlies befindliche poröse anorganische Beschichtung Aluminiumoxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 5 μm auf, die mit einem Oxid der Elemente Zr oder Si verklebt sind.

Der Träger weist vorzugsweise eine Porosität von 30 bis 90 % auf.

10 Vorteilhafterweise kann der Separator, der erfindungsgemäß erhalten, wird eine Reißfestigkeit von mehr als 1 N/cm aufweisen.

Außerdem ist der Separator bzw. das Separatorvorprodukt aufgrund seiner Verbundstruktur vorzugsweise ohne Beschädigung auf einen Radius bis herab zu 100 mm, vorzugsweise bis zu 15 1 mm, biegsam.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Dicke des Separators höchstens 35 μm .

Die Kontaktierung im Schritt (b) bzw. das Aufbringen der dünnen Schicht in Schritt (b-2) erfolgt bevorzugt durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln, 20 Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen des Gemischs bzw. der Dispersion.

Ferner wird die Aufgabe der Erfindung durch einen Separator für eine elektrochemische Zelle gelöst, der nach einem der oben beschriebenen Verfahren erhältlich ist.

25

Vorzugsweise liegen auf inneren und/oder äußeren Oberflächen des erfindungsgemäßen Separators über eine Sauerstoffbrücke an Atomen eines Elements der Gruppe 3A, 4A, 3B oder 4B des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise ausgewählt aus einem der Elemente Silizium, Aluminium und Zirkonium, gebundene Lithiumatome vor. Der Nachweis solcher 30 Strukturen ist durch Raman-Spektroskopie möglich.

Bei einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist der Separator mit

einem niedrigen Wassergehalt einen Wassergehalt von weniger als 1000 ppm, vorzugsweise weniger als 500 ppm, ganz besonders bevorzugt weniger als 200 ppm auf.

Der Separator der vorliegenden Erfindung ist aufgrund seiner erfindungsgemäßen
5 Ausgestaltung hervorragend geeignet für elektrochemische Zellen mit hoher Kapazität und hoher Energiedichte. Insbesondere ist der erfindungsgemäße Separator für elektrochemische Zellen geeignet, die auf der Übertragung von Alkali- und/oder Erdalkali-Metall-Ionen beruhen, wie z.B. Lithium-Metall- und Lithium-Ionen-Batterien. Daher ist es vorteilhaft, wenn diese Separatoren auch die für diese Anwendungen spezifischen Schutzmaßnahmen, wie die
10 Unterbrechungseigenschaft und Kurzschlusseigenschaft mit hoher Kurzschluss temperatur zeigen. Unter Unterbrechungseigenschaft oder Abschaltung ("shut-down") ist eine Maßnahme zu verstehen, bei der dem Separator für bestimmte Betriebstemperaturen auszusuchende und leicht schmelzende Stoffe, wie zum Beispiel thermoplastische Kunststoffe, einverleibt sein können. Bei einem Ansteigen der Betriebstemperatur durch Störungen wie Überladung, äußere
15 oder innere Kurzschlüsse, können solche leicht schmelzenden Stoffe schmelzen und die Poren des Separators verstopfen. Somit wird der Ionenfluss durch den Separator teilweise oder vollständig blockiert und ein weiteres Ansteigen der Temperatur wird verhindert. Kurzschlusseigenschaft oder Zusammenbruch ("melt-down") bedeutet, dass der Separator bei einer Kurzschluss temperatur vollständig schmilzt. Dann kann es zwischen großen Flächen der
20 Elektroden einer elektrochemischen Zelle zu einem Kontakt und einem Kurzschluss kommen. Für einen sicheren Betrieb einer elektrochemischen Zelle mit hoher Kapazität und Energiedichte ist eine möglichst hohe Kurzschluss temperatur wünschenswert. Der erfindungsgemäße Separator weist dabei einen bedeutenden Vorteil auf. Denn das Keramikmaterial das bei dem Separator der vorliegenden Erfindung an dem durchbrochenen
25 Träger haftet, besitzt einen Schmelzpunkt, der weit oberhalb des sicherheitsrelevanten Temperaturbereichs für elektrochemische Zellen liegt. Der Separator der vorliegenden Erfindung weist daher eine überragende Sicherheit auf. Er ist nämlich bei einer bevorzugten sicheren Ausführungsform unter Einsatzbedingungen von mindestens 50°C stabil. Noch bevorzugterweise ist er bei mindestens 100°C, 150°C, und ganz besonders bevorzugt bei
30 mindestens 180°C stabil.

Polymerseparatoren bringen beispielsweise die für Lithium-Batterien zur Zeit geforderte

Sicherheit, indem sie ab einer bestimmten Temperatur (der Shut-Down-Temperatur, die bei ca. 120 °C liegt) jeglichen Stromtransport durch den Elektrolyten unterbinden. Dies geschieht dadurch, dass bei dieser Temperatur das Porengefüge des Separators zusammenbricht und alle Poren verschlossen werden. Dadurch, dass keine Ionen mehr transportiert werden können, kommt die gefährliche Reaktion, die zur Explosion führen kann, zum Erliegen. Wird die Zelle aufgrund äußerer Umstände aber weiter erwärmt, so wird bei ca. 150 bis 180 °C die Break-Down-Temperatur überschritten. Ab dieser Temperatur kommt es zum Schmelzen des Separators, wobei dieser sich zusammenzieht. An vielen Stellen in der Batteriezelle kommt es nun zu einem direkten Kontakt zwischen den beiden Elektroden und somit zu einem großflächigem inneren Kurzschluss. Dieser führt zur unkontrollierten Reaktion, die mit einer Explosion der Zelle endet, bzw. der entstehende Druck wird durch ein Überdruckventil (eine Berstscheibe) häufig unter Feuererscheinungen abgebaut.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst der Träger des Separators Polymerfasern. Bei diesem hybriden Separator, der anorganische Komponenten und polymeres Trägermaterial aufweist, kommt es zum Shut-Down (Abschaltung) wenn durch die hohe Temperatur das Polymergefüge des Trägermaterials schmilzt und in die Poren des anorganischen Materials eindringt und diese dadurch verschließt. Zum sogenannten Melt-Down (Zusammenbruch) kommt es bei dem erfindungsgemäßen Separator dagegen nicht. Der erfindungsgemäße Separator erfüllt also die Anforderungen nach einer von verschiedenen Batterieherstellern geforderten Sicherheitsabschaltung durch den Shut-Down in den Batteriezellen. Die anorganischen Partikel sorgen dafür, dass es niemals zu einem Melt-Down kommen kann. Somit ist sichergestellt, dass es keine Betriebszustände gibt, in denen ein großflächiger Kurzschluss entstehen kann.

25

Es kann vorteilhaft sein, wenn der Separator einen zusätzlichen nicht inhärenten Shut-Down-Mechanismus aufweist. Dieser kann z. B. dadurch realisiert werden, dass auf oder in dem Separator eine sehr dünne Wachs- oder Polymerpartikelschicht sogenannter Abschaltpartikel, die bei einer gewünschten Abschalttemperatur schmelzen, vorhanden ist. Besonders bevorzugte Materialien, aus denen die Abschaltpartikel bestehen können, sind beispielsweise natürliche oder künstliche Wachse, niedrigschmelzende Polymere, wie z. B. Polyolefine, wobei das Material der Abschaltpartikel so ausgewählt wird, dass die Partikel bei der gewünschten

30

Abschalttemperatur aufschmelzen und die Poren des Separators verschließen, so dass ein weiterer Ionenfluss verhindert wird.

Vorzugsweise weisen die Abschaltpartikel eine mittlere Partikelgröße (D_w) auf, die größer oder
5 gleich der mittleren Porengröße (d_s) der Poren der porösen anorganischen Schicht des Separator
ist. Dies ist insbesondere deshalb vorteilhaft, weil so ein Eindringen und Verschließen der
Poren der Separatorschicht, welches eine Reduktion des Porenvolumens und damit der
Leitfähigkeit des Separators und auch der Leistungsfähigkeit der Batterie zur Folge hätte,
verhindert wird. Die Dicke der Abschaltpartikelschicht ist nur in sofern kritisch, wenn eine zu
10 dicke Schicht den Widerstand in dem Batteriesystem unnötig erhöhen würde. Um eine sichere
Abschaltung zu erzielen, sollte die Abschaltpartikelschicht eine Dicke (z_w) aufweisen, die von
ungefähr gleich der mittleren Partikelgröße der Abschaltpartikel (D_w) bis zu $10 D_w$,
vorzugsweise von $2 D_w$ bis D_w beträgt. Ein so ausgerüsteter Separator weist ein primäres
Sicherheitsmerkmal auf. Im Gegensatz zu den rein organischen Separatormaterialien kann
15 dieser Separator aber nicht vollständig schmelzen und es kann somit nicht zum Melt-Down
kommen. Diese Sicherheitsmerkmale sind aufgrund der sehr großen Energiemengen für
Hochenergiebatterien sehr wichtig und werden deshalb häufig gefordert.

Auch bei einem inneren Kurzschluss, der z. B. durch einen Unfall verursacht wurde, ist der
20 erfindungsgemäße Separator sehr sicher. Würde sich z. B. ein Nagel durch eine Batterie
bohren, geschieht je nach Separator folgendes: Der Polymerseparator würde an der
Durchdringungsstelle (Ein Kurzschlussstrom fließt über den Nagel und heizt diesen auf)
schmelzen und sich zusammenziehen. Dadurch wird die Kurzschlussstelle immer größer und
die Reaktion gerät außer Kontrolle. Bei der Ausführungsform mit dem erfindungsgemäßen
25 hybriden Separator schmilzt allenfalls das polymere Substratmaterial, nicht aber das
anorganische Separatormaterial. Somit läuft die Reaktion im Inneren der Batteriezelle nach
einem solchen Unfall sehr viel moderater ab. Diese Batterie ist somit deutlich sicherer als eine
mit Polymerseparator. Dies kommt vor allem im mobilen Bereich zum Tragen.

30 Das Verfahren zum Aufbringen einer Dispersion als dünne Schicht auf und in ein Substrat zur
Herstellung eines Separators oder Separatorvorprodukts, und die Herstellung eines porösen
eine anorganische Beschichtung aufweisenden Trägers, der vorzugsweise ein flächiges, mit

einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat umfasst, ist prinzipiell aus WO 99/15262 bekannt. Jedoch lassen sich nicht alle Parameter bzw. Einsatzstoffe einsetzen.

5 Eine Dispersion kann z. B. durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf und in das mit einer Vielzahl von Öffnungen versehene, flexible Substrat gebracht werden.

Die zum Auf- und Einbringen in das mit einer Vielzahl von Öffnungen versehene, flexible Substrat kann ein Sol der Elemente Al, Zr und/oder Si aufweisen, und wird vorzugsweise durch
10 Dispergieren von Keramikpartikeln und gegebenenfalls von feinen Teilchen in einem dieser Sole hergestellt. Die Sole können durch Hydrolisieren zumindest einer Verbindung, mit Wasser oder einer Säure oder einer Kombination dieser Verbindungen erhalten werden. Es kann vorteilhaft sein, die zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Als zu hydrolysierende
15 Verbindung wird vorzugsweise zumindest ein Nitrat, ein Chlorid, ein Carbonat, ein Alkoholat oder eine element-organische Verbindung der Elemente Al, Zr und/oder Si hydrolisiert. Die Hydrolyse erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Wasser, Wasserdampf, Eis oder einer Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen.

20 In einer Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden durch Hydrolyse der zu hydrolysierenden Verbindungen partikuläre Sole hergestellt. Diese partikulären Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen partikulär vorliegen. Die partikulären Sole können wie oben oder wie in WO 99/15262 beschrieben hergestellt werden. Diese Sole weisen üblicherweise einen sehr hohen
25 Wassergehalt auf, der bevorzugt größer als 50 Gew.-% ist. Es kann vorteilhaft sein, die zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Die hydrolisierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer 10 bis 60%igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit einer
30 Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden. Die so hergestellten partikulären Sole können anschließend zur Herstellung von Dispersionen eingesetzt werden,

wobei die Herstellung von Dispersionen zum Aufbringen auf mit polymerem Sol vorbehandelten Faservliesen bevorzugt ist.

- In einer weiteren Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden durch
- 5 Hydrolyse der zu hydrolisierenden Verbindungen polymere Sole hergestellt. Bei dieser bevorzugten Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das Sol einen Anteil an Wasser und/oder Säure von kleiner 50 Gew.-% auf. Diese polymeren Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen polymer (also kettenförmig über einen größeren Raum vernetzt) vorliegen. Die polymeren Sole weisen
- 10 üblicherweise weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise sehr viel weniger als 20 Gew.-% an Wasser und/oder wässriger Säure auf. Um auf den bevorzugten Anteil von Wasser und/oder wässriger Säure zu kommen, wird die Hydrolyse vorzugsweise so durchgeführt, dass die zu hydrolisierende Verbindung mit dem 0,5 bis 10fachen Molverhältnis und bevorzugt mit dem
- 15 halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, bezogen auf die hydrolisierbare Gruppe, der hydrolisierbaren Verbindung, hydrolisiert wird. Eine bis zu 10fache Menge an Wasser kann bei sehr langsam hydrolisierenden Verbindungen wie z. B. beim Tetraethoxysilan eingesetzt werden. Sehr schnell hydrolisierende Verbindungen wie das Zirkontetraethylat können unter diesen Bedingungen durchaus schon partikuläre Sole bilden, weshalb zur Hydrolyse solcher Verbindungen bevorzugt die 0,5fache Menge an Wasser eingesetzt wird. Eine Hydrolyse mit
- 20 weniger als der bevorzugten Menge an Wasser, Wasserdampf, oder Eis führt ebenfalls zu guten Ergebnissen. Ein Unterschreiten der bevorzugten Menge von einem halben Molverhältnis um mehr als 50 % ist möglich aber nicht sehr sinnvoll, da beim Unterschreiten dieses Wertes die Hydrolyse nicht mehr vollständig ist, und Beschichtungen auf Basis solcher Sole nicht sehr stabil sind.
- 25 Zur Herstellung von Solen mit einem gewünschten sehr geringen Anteil an Wasser und/oder Säure im Sol kann es vorteilhaft sein, wenn die zu hydrolisierende Verbindung in einem organischen Lösemittel, insbesondere Ethanol, Isopropanol, Butanol, Amylalkohol, Hexan, Cyclohexan, Ethylacetat und oder Mischungen dieser Verbindungen, gelöst wird bevor die eigentliche Hydrolyse vorgenommen wird. Ein so hergestelltes Sol kann zur Herstellung der
- 30 erfindungsgemäßen Separatoren eingesetzt werden.

Sowohl partikuläre Sole (großer Wasseranteil, geringer Lösemittelanteil) als auch polymere

Sole (geringer Wasseranteil, großer Lösemittelanteil) können als Sol in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Dispersion eingesetzt werden. Neben den Solen, die wie gerade beschrieben erhältlich sind, können prinzipiell auch handelsübliche Sole, wie z. B. Zirkonnitratsol oder Silicasol eingesetzt werden. Das Verfahren zur Schaffung von
5 Separatorvorprodukten durch Aufbringen und Verfestigen einer Suspension auf einem Substrat ist an und für sich aus DE 101 42 622 und in ähnlicher Form aus WO 99/15262 bekannt, jedoch lassen sich nicht alle Parameter bzw. Einsatzstoffe, auf die Herstellung des Separatorvorprodukts und Separators übertragen. Der Prozess, der in WO 99/15262 beschrieben wird, ist in dieser Form insbesondere nicht ohne Abstriche auf polymere
10 Vliesmaterialien übertragbar, da die dort beschriebenen sehr wasserhaltigen Solsysteme, häufig keine durchgängige Benetzung der üblicherweise hydrophoben Polymervliese in der Tiefe ermöglichen, da die sehr wasserhaltigen Solsysteme die meisten Polymervliese nicht oder nur schlecht benetzen. Es wurde festgestellt, dass selbst kleinste unbenetzte Stellen im Vliesmaterial dazu führen können, dass Separatoren erhalten werden, die Fehler aufweisen und
15 damit unbrauchbar sind.

Es wurde gefunden, dass ein Solsystem bzw. eine Dispersion, welches bzw. welche im Benetzungsverhalten den Polymeren angepasst wurde, Vliesmaterialien vollständig durchtränkt und somit fehlerfreie Beschichtungen erhältlich sind. Bevorzugt erfolgt bei dem Verfahren
20 deshalb eine Anpassung des Benetzungsverhaltens des Sols bzw. der Dispersion. Diese Anpassung erfolgt vorzugsweise durch die Herstellung von Solen bzw. Dispersionen, wobei diese Sole einen oder mehrere Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol oder Propanol oder Mischungen davon, und/oder aliphatische Kohlenwasserstoffe aufweisen, umfassen. Es sind aber auch andere Lösemittelgemische denkbar, die dem Sol bzw. der Dispersion zugegeben
25 werden können, um diese im Benetzungsverhalten an das verwendete Vlies anzupassen.

Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der suspendierten oder dispergierten Komponente (keramisch Partikel) an der Dispersion das 1 bis 100fache, besonders bevorzugt das 1 bis 50fache und ganz besonders bevorzugt das 1 bis 10fache des eingesetzten Sols. Besonders
30 bevorzugt werden zur Herstellung der Dispersion als keramische Partikel Oxid-Partikel, wie z.B. Aluminiumoxidpartikel eingesetzt, die bevorzugt eine mittlere Partikelgröße von 0,1 bis 10 µm, insbesondere 0,5 bis 5 µm aufweisen. Aluminiumoxid-Partikel im Bereich der

bevorzugten Partikelgrößen werden beispielweise von der Firma Martinswerke unter den Bezeichnungen MDS 6; DN 206, MZS 3 und MZS 1 und von der Fa. Alcoa mit der Bezeichnung CL3000 SG, CT800 SG und HVA SG angeboten.

- 5 Es hat sich herausgestellt, dass der Einsatz von handelsüblichen Oxidpartikeln oder keramischen Partikeln unter Umständen zu unbefriedigenden Ergebnissen führt, da häufig eine sehr große Korngrößenverteilung vorliegt. Es werden deshalb bevorzugt keramische Partikel eingesetzt, die durch ein herkömmliches Verfahren, wie z. B. Windsichten, Zentrifugieren und Hydroklassieren klassiert wurden. Bevorzugt werden als keramische Partikel solche Fraktionen
- 10 eingesetzt, bei denen der Grobkornanteil, welcher bis zu 10 % der Gesamtmenge ausmacht, durch Nasssiebung abgetrennt wurde. Dieser störende Grobkornanteil, der auch durch die bei der Herstellung der Schlicker typische Verfahren wie etwa Mahlen (Kugelmühle, Attritormühle, Mörsermühle), Dispergieren (Ultra-Turrax, Ultraschall), Zerreiben oder Zerhacken nicht oder nur sehr schwer zerkleinert werden kann, kann z. B. bestehen aus
- 15 Aggregaten, harten Agglomeraten, Mahlkugelabrieb. Durch die vorgenannten Maßnahmen wird erreicht, dass die anorganische poröse Schicht eine sehr gleichmäßige Porengrößenverteilung aufweist. Dies wird insbesondere dadurch erreicht, dass keramische Partikel eingesetzt werden, die eine maximale Partikelgröße von vorzugsweise 1/3 bis 1/5 und besonders bevorzugt kleiner oder gleich 1/10 der Dicke des eingesetzten Vlieses aufweisen.

20

Die folgende Tabelle 1 gibt eine Übersicht, wie sich die Wahl der verschiedenen Aluminiumoxide auf die Porosität und die resultierende Porengröße der jeweiligen porösen anorganischen Beschichtung auswirkt. Zur Ermittlung dieser Daten wurden die entsprechenden Schlicker (Suspensionen oder Dispersionen) hergestellt und als reine Formkörper bei 200 °C

25 getrocknet und verfestigt.

Tabelle 1: Typische Daten von Keramiken in Abhängigkeit vom eingesetzten Pulvertyp

Al ₂ O ₃ -Typ	Porosität / %	Mittl. Porengröße / nm
AlCoA CL3000SG	51	755
AlCoA CT800SG	53,1	820
AlCoA HVA SG	53,3	865
AlCoA CL4400FG	44,8	1015

Martinsw. DN 206	42,9	1025
Martinsw. MDS 6	40,8	605
Martinsw. MZS 1 + Martinsw. MZS 3 = 1:1	47 %	445
Martinsw. MZS 3	48 %	690

- Zur Verbesserung der Haftung der anorganischen Komponenten an Polymerfasern als Substrat kann es vorteilhaft sein, den eingesetzten Suspensionen Haftvermittler, wie z. B. organofunktionelle Silane beizufügen. Als Haftvermittler sind insbesondere Verbindungen, ausgewählt aus den Octylsilanen, den Vinylsilanen, den aminfunktionalisierten Silanen und/oder den Glycidyl-funktionalisierten Silanen, wie z. B. die Dynasilane der Fa. Degussa einsetzbar. Besonders bevorzugte Haftvermittler für Polymerfasern, wie Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) sind Vinyl-, Methyl- und Octylsilane, wobei eine ausschließliche Verwendung von Methylsilanen nicht optimal ist, für Polyamide und Polyamine sind es Aminfunktionelle Silane, für Polyacrylate und Polyester sind es Glycidyl-funktionalisierte Silane und für Polyacrylnitril kann man auch Glycidylfunktionalisierte Silane einsetzen. Auch andere Haftvermittler sind einsetzbar, die aber auf die jeweiligen Polymere abgestimmt sein müssen. Die Haftvermittler werden vorteilhafterweise so ausgewählt, dass die Verfestigungstemperatur unterhalb des Schmelz- oder Erweichungspunktes des als Substrat eingesetzten Polymeren und unterhalb dessen Zersetzungstemperatur liegt. Bevorzugt weisen erfindungsgemäße Dispersionen sehr viel weniger als 25 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% Verbindungen auf, die als Haftvermittler fungieren können. Ein optimaler Anteil an Haftvermittler ergibt sich aus der Beschichtung der Fasern und/oder Partikel mit einer monomolekularen Lage des Haftvermittlers. Die hierzu benötigte Menge an Haftvermittler in Gramm kann durch Multiplizieren der Menge der eingesetzten Oxide, beziehungsweise der Fasern (in g) mit der spezifischen Oberfläche der Materialien (in m^2g^{-1}) und anschließendes Dividieren durch den spezifischen Platzbedarf der Haftvermittler (in m^2g^{-1}) erhalten werden, wobei der spezifische Platzbedarf häufig in der Größenordnung von 300 bis 400 m^2g^{-1} liegt.
- Die nachfolgende Tabelle 2 enthält einen beispielhaften Überblick über einsetzbare Haftvermittler auf Basis von organofunktionellen Si-Verbindungen für typische als Vliesmaterial verwendete Polymere.

Tabelle 2

Polymer	Organofunktionstyp	Haftvermittler
PAN	Glycidyl	GLYMO
	Methacryl	MEMO
PA	Amino	AMEO, DAMO
PET	Methacryl	MEMO
	Vinyl	VTMO, VTEO, VTMOEO
PE, PP	Amino	AMEO, AMMO
	Vinyl	VTMO, VTEO, Silfin
	Methacryl	MEMO

Mit:

AMEO = 3-Aminopropyltriethoxysilan

DAMO = 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan

5 GLYMO = 3-Glycidyoxytrimethoxysilan

MEMO = 3-methacryloxypropyltrimethoxysilan

Silfin = Vinylsilan + Initiator + Katalysator

VTEO = Vinyltriethoxysilan

VTMO = Vinyltrimethoxysilan

10 VTMOEO = Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan

In einer besonderen Ausführungsform werden die oben genannten Haftvermittler in einem vorgeschalteten Schritt auf ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat, wie z.B. ein Polymervlies aufgebracht. Hierzu werden die Haftvermittler in

15 einem geeigneten Lösemittel, wie z. B. Ethanol gelöst. Diese Lösung kann auch noch eine geringe Menge an Wasser, vorzugsweise die 0,5 bis 10fache Menge bezogen auf die molare Menge der hydrolysierbaren Gruppe, und kleine Mengen einer Säure, wie z. B. HCl oder HNO₃, als Katalysator für die Hydrolyse und Kondensation der Si-OR-Gruppen enthalten.

Durch die bekannten Techniken, wie z. B. Aufsprühen, Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen

20 Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen wird diese Lösung auf den Träger oder das Substrat aufgebracht und der Haftvermittler durch eine Temperaturbehandlung bei 50 bis maximal 350 °C auf dem Träger oder Substrat fixiert. Erst nach dem Aufbringen des Haftvermittlers erfolgt bei dieser Ausführungsvariante Verfahrens

das Aufbringen und Verfestigen der Dispersion.

Durch das Aufbringen eines Haftvermittlers vor dem eigentlichen Aufbringen der Dispersion kann das Haftverhalten der flexiblen Träger bzw. Substrate insbesondere gegenüber wässrigen, partikulären Solen verbessert werden, weshalb insbesondere so vorbehandelte Träger bzw. Substrate mit Suspensionen oder Dispersionen auf Basis von handelsüblichen Solen, wie z. B. Zirkonnitratsol oder Silicasol beschichtet werden können. Diese Vorgehensweise des Aufbringens eines Haftvermittlers bedeutet aber auch, dass das Herstellverfahren der erfindungsgemäßen Separatoren um einen Zwischen- bzw. Vorbehandlungsschritt erweitert werden muss. Dies ist machbar allerdings auch aufwändiger als die Verwendung von angepassten Solen denen Haftvermittler beigegeben wurden, hat aber auch den Vorteil, dass auch beim Einsatz von Dispersionen auf Basis von handelsüblichen Solen bessere Ergebnisse erzielt werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen werden durch Verfestigen der Dispersion in und auf das Substrat gebracht. Erfindungsgemäß kann die auf und in dem Substrat vorhandene Dispersion durch Erwärmen auf 50 bis 350 °C verfestigt werden. Da bei der Verwendung polymerer Substratmaterialien die maximale Temperatur durch das Polymervlies vorgegeben wird, ist diese entsprechend anzupassen. So wird je nach Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens die auf und in einem Substrat vorhandene Dispersion durch Erwärmen auf 100 bis 350 °C und ganz besonders bevorzugt durch Erwärmen auf 110 bis 280 °C verfestigt. Es kann vorteilhaft sein, wenn das Erwärmen für 1 Sekunde bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 100 bis 350 °C erfolgt. Besonders bevorzugt erfolgt das Erwärmen der Dispersion zum Verfestigen auf eine Temperatur von 110 bis 300 °C, ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 110 bis 280 °C und vorzugsweise für 0,5 bis 10 min.

Das Erwärmen des Verbundes kann mittels erwärmter Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung oder durch andere Erwärmungsmethoden nach dem Stand der Technik erfolgen.

Das Verfahren zum Aufbringen einer dünnen Schicht auf und in das Substrat bzw. die Kontaktierung eines porösen eine anorganische Beschichtung aufweisenden Trägers mit einem Gemisch kann z. B. so durchgeführt werden, dass das flexible Substrat, z.B. ein Polymervlies,

bzw. der poröse eine anorganische Beschichtung aufweisende Träger von einer Rolle abgerollt wird, mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h bis 2 m/s, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 0,5 m/min. bis 20 m/min und ganz besonders bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min bis 5 m/min durch zumindest eine Apparatur, welche die Dispersion bzw. das Gemisch auf und in das Substrat bzw. den Träger bringt, wie z. B. eine Walze, und zumindest eine weitere Apparatur, welche das Verfestigen der Dispersion auf und in dem Träger durch Erwärmen ermöglicht, wie z. B. ein elektrisch beheizter Ofen durchläuft und das so hergestellte Produkt auf einer zweiten Rolle aufgerollt wird. Auf diese Weise ist es möglich, ein erfindungsgemäßes Separatorvorprodukt bzw. einen Separator im Durchlaufverfahren zu schaffen. Auch die Vorbehandlungsschritte können im Durchlaufverfahren unter Beibehaltung der genannten Parameter durchgeführt werden.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn das Verfahren so durchgeführt wird, dass das flächige, eine Vielzahl von Öffnungen aufweisende, flexible Substrat, insbesondere ein Polymervlies, während des Beschichtungsprozesses eine maximale Spannung in Längsrichtung von 10 N/cm, vorzugsweise von 3 N/cm aufweist. Unter Beschichtungsprozess werden dabei alle Verfahrensschritte verstanden, bei denen ein Material auf und in ein flexibles Substrat gebracht wird und dort einer Wärmebehandlung unterworfen wird, also auch das Aufbringen des Haftvermittlers. Vorzugsweise wird das Substrat während Beschichtungsprozesses mit einer maximalen Kraft von 0,01 N/cm gespannt. Besonders bevorzugt kann es sein, wenn der das Substrat während des Behandlungsprozesses bzw. des Beschichtungsprozesses in Längsrichtung ungespannt geführt wird.

Durch die Kontrolle der Zugspannung während der Beschichtung kann vermieden werden, dass eine Deformation (auch elastische) des Substratmaterials stattfindet. Durch eine evtl. Deformation (Dehnung) bei zu hoher Zugspannung kann die keramische Beschichtung dem Substrat-Werkstoff nicht folgen, was dazu führt, dass die Beschichtung sich auf der gesamten Fläche vom Substrat löst. Das daraus resultierende Produkt kann dann nicht bestimmungsgemäß verwendet werden.

30

Soll der erfindungsgemäße Separator mit einem zusätzlichen automatischen Abschaltmechanismus ausgerüstet werden, so kann dies z. B. dadurch geschehen, dass nach

dem Verfestigen der auf das Substrat aufgetragenen Dispersion eine Schicht aus Partikeln, die bei einer gewünschten Temperatur schmelzen und die Poren des Separators verschließen, so genannte Abschaltpartikeln, zur Erzeugung eines Abschaltmechanismus auf den Separator aufgebracht und fixiert wird. Die Schicht aus Abschaltpartikeln kann z. B. durch Aufbringen
5 einer Suspension von Wachspartikeln mit einer mittleren Partikelgröße größer der mittleren Porengröße des Separators in einem Sol, Wasser, Lösemittel oder Lösemittelgemisch erzeugt werden.

Die Suspension zur Aufbringung der Partikel enthält vorzugsweise von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-% an
10 Abschaltpartikeln, insbesondere Wachspartikeln in der Suspension.

Da die anorganische Beschichtung des Separators häufig einen sehr hydrophilen Charakter hat, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Beschichtung des Separators unter Verwendung
15 eines Silans in einem polymeren Sol als Haftvermittler hergestellt wurden und somit hydrophobiert wurden. Um eine gute Haftung und gleichmäßige Verteilung der Abschaltpartikel in der Abschaltschicht auch auf hydrophilen porösen anorganischen Separatorschichten zu erreichen, sind mehrere Varianten möglich.

20 In einer Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die poröse anorganische Schicht des Separators vor dem Aufbringen der Abschaltpartikel zu hydrophobieren. Die Herstellung hydrophober Membrane, die nach dem selben Prinzip funktioniert, wird beispielsweise in WO 99/62624 beschrieben. Vorzugsweise wird die poröse anorganische Beschichtung durch Behandlung mit Alkyl-, Aryl- oder
25 Fluoralkylsilanen, wie sie z. B. unter dem Namen Markennamen Dynasilan von der Degussa vertrieben werden, hydrophobiert. Es können dabei z. B. die bekannten Methoden der Hydrophobierung, die unter anderem für Textilien angewendet werden (*D. Knittel; E. Schollmeyer; Melliand Textilber. (1998) 79(5), 362-363*), unter geringfügiger Änderung der Rezepturen, auch für die porösen Beschichtungen des Separators angewendet werden. Zu
30 diesem Zweck wird die Beschichtung bzw. der Separator mit einer Lösung behandelt, die zumindest einen hydrophoben Stoff aufweist. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Lösung als Lösemittel Wasser, welches vorzugsweise mit einer Säure, vorzugsweise Essigsäure oder

Salzsäure, auf einen pH-Wert von 1 bis 3 eingestellt wurde, und/oder einen Alkohol, vorzugsweise Ethanol, aufweist. Der Anteil an mit Säure behandeltem Wasser bzw. an Alkohol am Lösemittel kann jeweils von 0 bis 100 Vol.-% betragen. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Wasser am Lösemittel von 0 bis 60 Vol.-% und der Anteil an Alkohol von 40 bis 100 Vol.-%.

5 In das Lösemittel werden zum Erstellen der Lösung 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% eines hydrophoben Stoffes gegeben werden. Als hydrophobe Stoffe können z. B. die oben aufgeführten Silane verwendet werden. Überraschenderweise findet eine gute Hydrophobierung nicht nur mit stark hydrophoben Verbindungen, wie zum Beispiel mit dem Triethoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tridecafluorooctyl)silan statt, sondern eine Behandlung mit

10 Methyltriethoxysilan oder i-Butyltriethoxysilan ist vollkommen ausreichend, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Die Lösungen werden, zur gleichmäßigen Verteilung der hydrophoben Stoffe in der Lösung, bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf die anorganische Beschichtung des Separators aufgebracht und getrocknet. Das Trocknen kann durch eine Behandlung bei Temperaturen von 25 bis 100 °C beschleunigt werden.

15

In einer weiteren Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahren kann die poröse anorganische Beschichtung vor dem Aufbringen der Abschaltartikel auch mit anderen Haftvermittlern behandelt werden. Die Behandlung mit einem der unten genannten Haftvermittler kann dann ebenfalls wie oben beschrieben erfolgen, d. h. dass die poröse

20 anorganische Schicht mit einem polymeren Sol, welches ein Silan als Haftvermittler aufweist, behandelt wird.

Die Schicht aus Abschaltpartikeln wird vorzugsweise durch Aufbringen einer Suspension von Abschaltpartikeln in einem Suspensionsmittel, ausgewählt aus einem Sol, Wasser oder

25 Lösemittel, wie z. B. Alkohol, Ether oder Ketone, oder einem Lösemittelgemisch auf die anorganische Beschichtung des Separators und anschließendes Trocknen erzeugt. Die Partikelgröße der in der Suspension vorliegenden Abschaltartikel ist prinzipiell beliebig. Es ist jedoch vorteilhaft, wenn in der Suspension Abschaltartikel mit einer mittleren Partikelgröße (D_w) größer oder gleich, vorzugsweise größer der mittleren Porengröße der Poren

30 der porösen anorganischen Schicht (d_s) vorliegen, da so sichergestellt wird, dass die Poren der anorganischen Schicht bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Separators nicht durch Abschaltartikel verstopft werden. Bevorzugt weisen die eingesetzten Abschaltartikel eine

mittlere Partikelgröße (D_w) auf, die größer als der mittlere Porendurchmesser (d_s) und kleiner 5 d_s , besonders bevorzugt kleiner 2 d_s beträgt.

Sollte es gewünscht sein Abschaltpartikel einzusetzen, die eine Partikelgröße kleiner der Porengröße der Poren der porösen anorganischen Schicht aufweisen, so muss vermieden werden, dass die Partikel in die Poren der porösen anorganischen Separatorschicht eindringen. Gründe für den Einsatz solcher Partikel können z. B. in großen Preisunterschieden aber auch in der Verfügbarkeit solcher Partikel liegen. Eine Möglichkeit das Eindringen der Abschaltpartikel in die Poren der porösen anorganischen Schicht zu verhindern besteht darin, die Viskosität der Suspension so einzustellen, dass in Abwesenheit von äußeren Scherkräften kein Eindringen der Suspension in die Poren der anorganischen Schicht des Separators erfolgt. Eine solch hohe Viskosität der Suspension kann z.B. dadurch erreicht werden, dass der Suspension Hilfsstoffe, die das Fließverhalten beeinflussen, wie z.B. Kieselsäuren (Aerosil, Degussa) hinzugefügt werden. Beim Einsatz von Hilfsstoffen wie z.B. Aerosil 200 ist häufig ein Anteil von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% Kieselsäure, bezogen auf die Suspension, schon ausreichend um eine genügend hohe Viskosität der Suspension zu erzielen. Der Anteil an Hilfsstoffen kann jeweils durch einfache Vorversuche ermittelt werden.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzte Abschaltpartikel aufweisende Suspension Haftvermittler aufweist. Eine solche Haftvermittler aufweisende Suspension kann direkt auf eine anorganische Schicht des Separators aufgebracht werden, auch wenn diese nicht vor dem Aufbringen hydrophobiert wurde. Natürlich kann eine Haftvermittler aufweisende Suspension auch auf eine hydrophobierte Schicht oder auf eine Separatorschicht, bei deren Herstellung ein Haftvermittler eingesetzt wurde, aufgebracht werden. Als Haftvermittler in der Abschaltpartikel aufweisenden Suspension werden vorzugsweise Silane eingesetzt, die Amino-, Vinyl- oder Methacrylseitengruppen aufweisen. Solche Haftvermittler sind z. B. AMEO (3-Aminopropyltriethoxysilan), MEMO (3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan), Silfin (Vinylsilan + Initiator + Katalysator), VTEO (Vinyltriethoxysilan) oder VTMO (Vinyltrimethoxysilan). Solche Silane sind z. B. von der Degussa auch in wässriger Lösung unter der Bezeichnung Dynasilan 2926, 2907 oder 2781 erhältlich. Ein Anteil von maximal 10 Gew.-% an Haftvermittler hat sich als ausreichend für die Sicherstellung einer genügend großen Haftung der Abschaltpartikel an der porösen anorganischen Schicht herausgestellt.

Vorzugsweise weisen Haftvermittler aufweisende Suspensionen von Abschaltpartikeln von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 7,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 5 Gew.-% an Haftvermittler bezogen auf die Suspension auf.

- 5 Als Abschaltpartikel können alle Partikel eingesetzt werden, die einen definierten Schmelzpunkt aufweisen. Das Material der Partikel wird dabei entsprechend der gewünschten Abschalttemperatur ausgewählt. Da bei den meisten Batterien relativ niedrige Abschalttemperaturen gewünscht werden, ist es vorteilhaft solche Abschaltpartikel einzusetzen, die ausgewählt sind aus Partikeln aus Polymeren, Polymermischungen, natürlichen und/oder
- 10 künstlichen Wachsen. Besonders bevorzugt werden als Abschaltpartikel Partikel aus Polypropylen- oder Polyethylenwachs eingesetzt.

Das Aufbringen der die Abschaltpartikel aufweisenden Suspension kann durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen

15 auf die poröse anorganische Schicht des Separators erfolgen. Die Abschaltschicht wird vorzugsweise dadurch erhalten, dass die aufgebrachte Suspension bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 100 °C, vorzugsweise von 40 bis 60 °C getrocknet wird.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Abschaltpartikel nach dem Aufbringen auf die poröse

20 anorganische Schicht durch zumindest einmaliges Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur, so dass ein Anschmelzen der Partikel ohne Änderung der eigentlichen Form erreicht wird, fixiert werden. Auf diese Weise kann erreicht werden, dass die Abschaltpartikel besonders gut an der porösen anorganischen Separatorschicht haften.

- 25 Das Aufbringen der die Abschaltpartikel aufweisenden Suspension mit anschließendem Trocknen sowie ein eventuelles Erwärmen über die Glasübergangstemperatur kann kontinuierlich oder quasi kontinuierlich durchgeführt werden. Wird eine flexibler Separator als Ausgangsmaterial eingesetzt, so kann diese wiederum von einer Rolle abgewickelt, durch eine Beschichtungs-, Trocknungs- und gegebenenfalls Erwärmungsapparatur geführt und
- 30 anschließend wieder aufgerollt werden.

Unter einem weiteren Gesichtspunkt der Erfindung wird eine elektrochemische Zelle,

insbesondere eine Lithium-Batterie, Lithiumionen-Batterie oder eine Lithium-Polymer-Batterie, bereitgestellt, wobei die Zelle einen der oben beschriebenen Separatoren mit niedrigem Wassergehalt umfasst.

- 5 Der Elektrolyt, der in einer solchen elektrochemischen Zelle eingesetzt wird, kann jeder übliche in elektrochemischen Zellen einsetzbare Elektrolyt sein. Als Beispiele können Lösungen eines löslichen Lithiumsalzes in einem oder mehreren organischen Lösemitteln, wie zum Beispiel Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat (EC-DMC) genannt werden. Andere geeignete nicht wässrige Lösemittel schließen zum Beispiel γ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran, 1,2-
- 10 Dimethoxyethan, Propylencarbonat, Diethylcarbonat, Methylethylcarbonat, Diethoxyethan, Dioxolan und Methylformiat ein. Geeignete lösliche Lithiumsalze sind die üblicherweise verwendeten. Als Beispiele können LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ und $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ genannt werden, wobei LiPF_6 besonders bevorzugt ist.

- Ferner wird erfindungsgemäß die Verwendung eines der oben beschriebenen Separatoren mit
- 15 niedrigem Wassergehalt zur Herstellung einer elektrochemischen Zelle, insbesondere einer Lithium-Batterie, Lithiumionen-Batterie oder einer Lithium-Polymer-Batterie, bereitgestellt, jeweils bevorzugt für Hochstrom- oder Hochleistungsanwendungen.

Vorzugsweise ist die elektrochemische Zelle wiederaufladbar.

20

- Unter der Porosität ist die Porosität zu verstehen, die nach der bekannten Methode der Quecksilber-Porosimetrie bestimmt werden kann mit einem Porosimeter 4000 von Carlo Erba Instruments. Der Quecksilber-Porosimetrie liegt die Washburn-Gleichung zu Grunde (E. W. Washburn, "Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous
- 25 Material", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 7, 115-16 (1921)).

- Die Bestimmung des Wassergehaltes der Separatoren wird auf folgende Weise durchgeführt: Eine genau ausgewogene Probe eines Separators wird in einem dicht verschlossenen Probengefäß auf 180°C erwärmt. Die dabei freigesetzte Menge an Wasser wird kontinuierlich
- 30 über einen Zeitraum von mehr als 2 Stunden mit einem trockenen Stickstoffstrom in eine (zuvor) wasserfreie Lösung überführt und dort nach der Methode von Karl Fischer (s. E. Eberius: Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim

1968) bestimmt.

Die vorliegende Erfindung wird nun im Folgenden anhand von Beispielen, Test- und Referenzbeispielen beschrieben.

5

Beispiele, Test- und Referenzbeispiele

Referenzbeispiel 1: Herstellung eines S450PET Separators

- 10 Zu 130 g Wasser und 15 g Ethanol werden zunächst 30 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HNO_3 -Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, werden dann jeweils 125 g der Aluminiumoxide Martoxid MZS-1 und Martoxid MZS-3 suspendiert. Dieser Schlicker (Suspension oder Dispersion) wird für mindestens weitere 24 h mit einem
- 15 Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt.

- Ein 56 cm breites PET-Vlies mit einer Dicke von ca. 13 μm und einem Flachengewicht von etwa 6 g/m^2 wird dann in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca.
- 20 30 m/h, $T = 210^\circ\text{C}$) mit obigem Schlicker beschichtet. Man erhält am Ende einen Separator mit einer mittleren Porenweite von 450 nm, der eine sehr gute Haftfestigkeit und eine Dicke von ca. 30 μm aufwies. Der Wassergehalt im Separator beträgt etwa 0,28 Gew.-%.

Referenzbeispiel 2: Herstellung eines S800PET Separators

- Zu 130 g Wasser und 15 g Ethanol werden zunächst 30 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HCl-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, werden dann 280 g des
- 30 Aluminiumoxids AlCoA CT800 SG suspendiert. Dieser Schlicker (Suspension oder Dispersion) wird für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt.

Ein 56 cm breites PET-Vlies mit einer Dicke von ca. 35 μm und einem Flächengewicht von etwa 18 g/m^2 wird damit mit dem aus Referenzbeispiel 1 bekannten kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 30 m/h, $T = 200^\circ\text{C}$) mit obigem Schlicker beschichtet. Man erhält auf diese Weise einen Separator mit einer mittleren Porenweite von 800 nm, der eine sehr gute Haftfestigkeit und eine Dicke von ca. 55 μm aufweist. Der Wassergehalt im Separator beträgt etwa 0,34 Gew.-%.

Testbeispiel 2: Lithium Batterie mit S450PET-Separator aus Referenzbeispiel 1

Der in Referenzbeispiel 1 hergestellte S450PET-Separator wird in eine Li-Ionen-Zelle, bestehend aus einer Positiv-Masse aus LiCoO_2 , einer Negativ-Masse bestehend aus Graphit und einem Elektrolyten aus LiPF_6 in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat (EC/DMC), eingebaut [LiCoO_2 // S450PET, EC/DMC 1:1, 1M LiPF_6 // Graphit]. Es wurde das Ladeverhalten dieser Batterie überprüft. Die Batterie zeigt nach mehr als 250 Zyklen nur einen geringen Abfall der Kapazität um wenige Prozentpunkte. Auch eine Erhöhung der Ladespannung von 4,1 auf 4,2 Volt im 200sten Ladezyklus schadet der Batterie nicht.

Während des ersten Zyklus erwärmt sich die Batterie übermäßig stark und verbraucht deutlich mehr Strom als ihrer Nominalkapazität entspricht. Ab dem 5. Zyklus sind keine Besonderheiten mehr zu beobachten. Für eine Verwendung in einer Batterie scheidet dieser Separator aber aufgrund der Erwärmung aus.

Testbeispiel 2: Lithium Batterie mit S800PET-Separator aus Referenzbeispiel 2

25

Der in Referenzbeispiel 2 hergestellte S800PET-Separator wird in eine Li-Ionen-Zelle, bestehend aus einer Positiv-Masse aus LiCoO_2 , einer Negativ-Masse, bestehend aus Graphit und einem Elektrolyten aus LiPF_6 in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat (EC/DMC), eingebaut [LiCoO_2 // S800PET, EC/DMC 1:1, 1M LiPF_6 // Graphit]. Es wird das Ladeverhalten dieser Batterie überprüft. Die Batterie zeigt nach mehr als 250 Zyklen nur einen geringen Abfall der Kapazität um wenige Prozentpunkte. Auch eine Erhöhung der Ladespannung von 4,1 auf 4,2 Volt im 200sten Ladezyklus schadet der Batterie nicht.

Während des ersten Zyklus erwärmt sich die Batterie übermäßig stark und verbraucht deutlich mehr Strom als ihrer Nominalkapazität entspricht. Ab dem 5. Zyklus sind keine Besonderheiten mehr zu beobachten. Für eine Verwendung in einer Batterie scheidet dieser Separator aber aufgrund der Erwärmung aus.

5

Herstellung erfindungsgemäßer Separatoren

Beispiel 1: Herstellung eines S100PET Separators mit niedrigem Wassergehalt

- 10 Zu 145 g Wasser werden zunächst 30 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HCl-Lösung, 1,5 g LiNO_3 , 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden weiter gerührt wurde, werden dann 140 g des Aluminiumoxids AlCoA CT3000 suspendiert. Dieser Schlicker (Suspension oder Dispersion) wird für mindestens weitere 72 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei
15 das Ruhrgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt.

- Ein 56 cm breites PET-Vlies mit einer Dicke von ca. 13 μm und einem Flächengewicht von etwa 6 g/m^2 wird dann in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 30 m/h, $t = 200^\circ\text{C}$) mit obigem Schlicker beschichtet. Man erhält am Ende einen Separator mit
20 einer mittleren Porenweite von 80 nm, der eine sehr gute Haftfestigkeit und eine Dicke von ca. 24 μm aufweist. Der Wassergehalt im Separator ist kleiner als 200 ppm.

Beispiel 2: Herstellung eines S240PET Separators mit niedrigem Wassergehalt

25

- Zu 140 g Wasser und 10 g Ethanol werden zunächst 30 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HCl-Lösung, 2,8 g LiNO_3 , 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, werden dann 265 g des Aluminiumoxids AlCOA CT1200 SG suspendiert. Dieser Schlicker (Suspension oder Dispersion) wird für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Ruhrgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt.
- 30

Ein 56 cm breites PET-Vlies mit einer Dicke von ca. 13 μm und einem Flächengewicht von etwa 6 g/m^2 wird dann in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 30 m/h, $T = 200^\circ\text{C}$) mit obigem Schlicker beschichtet. Man erhält auf diese Weise einen Separator mit einer mittleren Porenweite von 240 nm, der eine sehr gute Haftfestigkeit und eine
5 Dicke von ca. 27 μm aufweist. Der Wassergehalt im Separator ist kleiner als 200 ppm.

Beispiel 3: Herstellung eines S450PET Separators mit niedrigem Wassergehalt

Ein gemäß Referenzbeispiel 1 hergestellter wasserhaltiger S450PET Separator (0,28 Gew.-%
10 Wassergehalt) wird in einem kontinuierlichen Imprägnierverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 30 m/h) mit einer 1%-igen Lösung von LiNO_3 in Wasser behandelt und danach bei 200°C im Vakuum getrocknet. Danach ist der Wassergehalt im Separator kleiner als 200 ppm.

Beispiel 4: Herstellung eines S800PET Separators mit niedrigem Wassergehalt

15 Ein gemäß Referenzbeispiel 2 hergestellter wasserhaltiger S800PET Separator (0,34 Gew.-% Wassergehalt) wird in einem kontinuierlichen Imprägnierverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 30 m/h) mit einer Lösung von 0,1 mol Lithiumethylat in einem Liter Ethanol behandelt und danach bei 200°C im Vakuum getrocknet. Danach ist der Wassergehalt im Separator kleiner als
20 200 ppm.

Testbeispiel 3: Lithium Batterie mit dem erfindungsgemäßen S450PET-Separator mit niedrigem Wassergehalt aus Beispiel 3

25 Der in Beispiel 3 hergestellte S450PET-Separator wird in eine Li-Ionen-Zelle, bestehend aus einer Positiv-Masse aus LiCoO_2 , einer Negativ-Masse bestehend aus Graphit und einem Elektrolyten aus LiPF_6 in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat (EC/DMC), eingebaut [LiCoO_2 // S450PET, EC/DMC 1:1, 1M LiPF_6 // Graphit]. Es wird das Ladeverhalten dieser Batterie
30 überprüft. Die Batterie zeigt nach mehr als 500 Zyklen nur einen geringen Abfall der Kapazität um wenige Prozentpunkte. Auch eine Erhöhung der Ladespannung von 4,1 auf 4,2 Volt im 450sten Ladezyklus schadet der Batterie nicht.

Im Gegensatz zu den Testbeispielen 1. und 2 kommt es während des ersten Zyklus nicht zu einer übermäßigen Erwärmung der Batterie. Der Stromverbrauch im ersten Zyklus entspricht weitestgehend der Nominalkapazität der Zelle. Für eine Verwendung in einer Batterie ist dieser Separator also hervorragend geeignet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Separators mit niedrigem Wassergehalt für eine elektrochemische Zelle, das folgende Schritte umfasst:
 - 5 (a) Bereitstellung eines Gemisches, das
 - (a-1) eine Lithiumverbindung mit einem sich bei Erwärmung leicht verflüchtigenden Rest,
 - (a-2) ein Löse- und/oder Dispergiermittel und
 - (a-3) gegebenenfalls weitere Gemischkomponenten umfasst;
 - 10 (b) Herstellung eines Separatorvorprodukts mit dem Gemisch, wobei auf der Oberfläche des Separatorvorprodukts zumindest teilweise die Lithiumverbindung exponiert vorliegt;
 - (c) Erhitzen des Separatorvorprodukts auf eine Temperatur von 50 bis 350°C für eine vorbestimmte Zeit, um den Rest der Lithiumverbindung, gegebenenfalls
15 pyrolytisch, zumindest teilweise von der Oberfläche des Separatorvorprodukts zu entfernen und den Separator mit niedrigem Wassergehalt zu schaffen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt (b) die Kontaktierung eines porösen eine anorganische Beschichtung aufweisenden Trägers mit dem Gemisch aus Schritt (a), das
20 eine Lösung der Lithiumverbindung in einem Lösemittel ist, umfasst, um die innere und/oder äußere Oberfläche des porösen Trägers mit dem Gemisch zu behandeln und das Separatorvorprodukt zu schaffen.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei nach einer Bestimmung der freien OH-Gruppen in
25 dem porösen Träger, im Verhältnis zu der Anzahl dieser freien OH-Gruppen die 0,5 bis 1,5-fache, vorzugsweise 0,7 bis 1,0-fache stöchiometrische Menge an Lithiumverbindung eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gemisch in Schritt (a) eine Dispersion ist, die
30 als weitere Gemischkomponenten
 - (a-3.1) ein Oxid-Sol,
 - (a-3.2) keramische Partikel und

(a-3.3) gegebenfalls feine Teilchen, umfasst,
wobei der Schritt (b) folgende Schritte umfasst:

(b-1) Bereitstellung von einem flächigen, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenen, flexiblen Substrat,

5 (b-2) Aufbringen der Dispersion in einer dünnen Schicht auf und in das Substrat, wobei das Separatorvorprodukt geschaffen wird,

und wobei im Schritt (c) durch das Erwärmen des Separatorvorprodukts auf 50 bis 350°C ein Separator mit einem porösen eine anorganische Beschichtung aufweisenden Träger geschaffen wird.

10

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Substrat aus einem Vlies aus ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Polymerfasern besteht.

15

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei die feinen Teilchen eine mittlere Primärpartikelgröße im Bereich von 1 bis 200 nm, vorzugsweise 2 bis 100 nm, ganz besonders bevorzugt 3 bis 50 nm aufweisen.

20

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei die feinen Teilchen ein pyrogenes Oxid der Elemente Silicium, Zirkonium und/oder Aluminium enthalten.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei die Dispersion als keramische Partikel Oxid-Partikel der Elemente Si und gegebenenfalls Al, und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 bis 5 µm, aufweist

25

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei in Schritt (a) die Lithiumverbindung ausgewählt wird aus Lithiumnitrat, Lithiumchlorid, Lithiumcarbonat, Lithiumacetat, Lithiumformiat, Lithiumazid, Lithiummetallhydriden, Lithiumalkoholaten oder lithiumorganischen Verbindungen.

30

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Löse- oder Dispergiermittel in Schritt (a) wässrig oder nicht wässrig ist.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Träger ein flexibles Vlies

mit einer auf und in diesem Vlies befindlichen porösen anorganischen Beschichtung ist, und wobei das Material des Vlieses ausgewählt ist aus ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Polymerfasern.

- 5 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Vlies eine Dicke von höchstens 30 μm aufweist.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Polymerfasern, ausgewählt sind aus Fasern von Polyacrylnitril, Polyester, Polyamid und/oder
10 Polyolefin.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das flexible Vlies ein Flächengewicht von kleiner 20 g/m^2 aufweist.
- 15 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das flexible Vlies eine Porosität von mehr als 50 % aufweist.
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Vlies eine Dicke von 5 bis 30 μm aufweist.
20
17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die auf und in dem Vlies befindliche poröse anorganische Beschichtung keramische Oxid-Partikel der Elemente Si und gegebenenfalls Al, und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von 0,1 bis 10 μm , vorzugsweise 0,5 bis 5 μm , aufweist.
25
18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die auf und in dem Vlies befindliche poröse anorganische Beschichtung Aluminiumoxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 5 μm aufweist, die mit einem Oxid der Elemente Zr oder Si verklebt sind.
30
19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Träger eine Porosität von 30 bis 90 % aufweist.

20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Separator eine Reißfestigkeit von mehr als 1 N/cm aufweist.
21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Separator ohne
5 Beschädigung auf einen Radius bis herab zu 100 mm, vorzugsweise bis zu 1 mm, biegebar ist.
22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Dicke des Separators höchstens 35 µm beträgt.
- 10 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 22, wobei die Kontaktierung im Schritt (b) bzw. das Aufbringen der dünnen Schicht in Schritt (b-2) durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen des Gemischs bzw. der Dispersion erfolgt.
- 15 24. Separator für eine elektrochemische Zelle, der erhältlich ist nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 23.
- 20 25. Separator nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass auf inneren und/oder äußeren Oberflächen über eine Sauerstoffbrücke an Atomen eines Elements der Gruppe 3A, 4A, 3B oder 4B des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise ausgewählt aus einem der Elemente Silizium, Aluminium und Zirkonium, gebundene Lithiumatome vorliegen.
- 25 26. Separator nach Anspruch 24 oder 25, der einen Wassergehalt von weniger als 1000 ppm, vorzugsweise weniger als 500 ppm, ganz besonders bevorzugt weniger als 200 ppm aufweist.
- 30 27. Elektrochemische Zelle, insbesondere eine Lithium-Batterie, Lithiumionen-Batterie oder eine Lithium-Polymer-Batterie, wobei die Zelle einen Separator nach einem der Ansprüche 24 bis 26 umfasst.
28. Verwendung eines Separators nach einem der Ansprüche 24 bis 26 zur Herstellung einer

elektrochemischen Zelle, insbesondere einer Lithium-Batterie, Lithiumionen-Batterie oder einer Lithium-Polymer-Batterie, jeweils bevorzugt für Hochstrom- oder Hochleistungsanwendungen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juni 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/049480 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 2/16**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012113

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Oktober 2003 (31.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 55 123.5 26. November 2002 (26.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH** [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HENNIGE, Volker** [DE/DE]; Gerstenkamp 53, 48249 Dülmen (DE). **HYING, Christian** [DE/DE]; Bruktererstrasse 3, 46414 Rhede (DE). **HÖRPEL, Gerhard** [DE/DE]; Lerchenhain 84, 48301 Nottuln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH**; Intellectual Property Management, Patente u. Marken Bau 1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 12. August 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SEPARATOR HAVING A LOW WATER CONTENT FOR AN ELECTROCHEMICAL CELL

(54) Bezeichnung: SEPARATOR MIT NIEDRIGEM WASSERGEHALT FÜR EINE ELEKTROCHEMISCHE ZELLE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a separator having a low water content for an electrochemical cell, comprising the following steps: (a) preparing a mixture consisting of (a-1) a lithium compound having a radical that volatilizes easily when heated, of (a-2) a solvent and/or dispersant, and of (a-3) optional additional mixture constituents; (b) producing a separator intermediate product with the mixture during which the lithium compound is, at least in part, exposed on the surface of the separator intermediate product; (c) heating the separator intermediate product to a temperature ranging from 50 to 350 °C for a predetermined time in order to remove the radical of the lithium compound, optionally pyrolytically, at least partially from the surface of the separator intermediate product and to create a separator having a low water content.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Separators mit niedrigem Wassergehalt für eine elektrochemische Zelle, das folgende Schritte umfasst: (a) Bereitstellung eines Gemisches, das (a-1) eine Lithiumverbindung mit einem sich bei Erwärmung leicht verflüchtigenden Rest, (a-2) ein Löse- und/oder Dispergiemittel und (a-3) gegebenenfalls weitere Gemischkomponenten umfasst; (b) Herstellung eines Separatorvorprodukts mit dem Gemisch, wobei auf der Oberfläche des Separatorvorprodukts zumindest teilweise die Lithiumverbindung exponiert vorliegt; (c) Erhitzen des Separatorvorprodukts auf eine Temperatur von 50 bis 350°C für eine vorbestimmte Zeit, um den Rest der Lithiumverbindung, gegebenenfalls pyrolytisch, zumindest teilweise von der Oberfläche des Separatorvorprodukts zu entfernen und den Separator mit niedrigem Wassergehalt zu schaffen.

WO 2004/049480 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2004/021477 A (HENNIGE VOLKER ;HOERPEL GERHARD (DE); HYING CHRISTIAN (DE); CREAVI) 11 March 2004 (2004-03-11) the whole document	1-28
X	EP 1 049 188 A (OHARA KK) 2 November 2000 (2000-11-02) paragraph '0003!; example 1	1,9,10, 24,25, 27,28
A	US 6 153 337 A (YING QICONG ET AL) 28 November 2000 (2000-11-28) the whole document	1-28

BEST AVAILABLE COPY

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 2004

Date of mailing of the international search report

21/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koessler, J-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12113

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/57769 A (BERGER THOMAS ;PIEPKE ANGELA (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 11 November 1999 (1999-11-11) cited in the application the whole document -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12113

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004021477	A	11-03-2004	DE 10240032 A1 WO 2004021477 A1	11-03-2004 11-03-2004
EP 1049188	A	02-11-2000	JP 2001015164 A DE 60000488 D1 DE 60000488 T2 EP 1049188 A1 JP 2001015160 A US 6475677 B1	19-01-2001 31-10-2002 14-08-2003 02-11-2000 19-01-2001 05-11-2002
US 6153337	A	28-11-2000	AU 1926399 A CN 1285084 T EP 1042826 A1 JP 2001527274 T US 2002092155 A1 WO 9933125 A1 US 6306545 B1	12-07-1999 21-02-2001 11-10-2000 25-12-2001 18-07-2002 01-07-1999 23-10-2001
WO 9957769	A	11-11-1999	DE 19838800 C1 WO 9957769 A1	16-03-2000 11-11-1999

BEST AVAILABLE COPY

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M2/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

E	WO 2004/021477 A (HENNIGE VOLKER ;HOERPEL GERHARD (DE); HYING CHRISTIAN (DE); CREAVI) 11. März 2004 (2004-03-11) das ganze Dokument	1-28
X	EP 1 049 188 A (OHARA KK) 2. November 2000 (2000-11-02) Absatz '0003!; Beispiel 1	1,9,10, 24,25, 27,28
A	US 6 153 337 A (YING QICONG ET AL) 28. November 2000 (2000-11-28) das ganze Dokument	1-28

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/06/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Koessler, J-L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12113

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 99/57769 A (BERGER THOMAS ;PIEPKE ANGELA (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 11. November 1999 (1999-11-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-28

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12113

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004021477 A	11-03-2004	DE 10240032 A1 WO 2004021477 A1	11-03-2004 11-03-2004
EP 1049188 A	02-11-2000	JP 2001015164 A DE 60000488 D1 DE 60000488 T2 EP 1049188 A1 JP 2001015160 A US 6475677 B1	19-01-2001 31-10-2002 14-08-2003 02-11-2000 19-01-2001 05-11-2002
US 6153337 A	28-11-2000	AU 1926399 A CN 1285084 T EP 1042826 A1 JP 2001527274 T US 2002092155 A1 WO 9933125 A1 US 6306545 B1	12-07-1999 21-02-2001 11-10-2000 25-12-2001 18-07-2002 01-07-1999 23-10-2001
WO 9957769 A	11-11-1999	DE 19838800 C1 WO 9957769 A1	16-03-2000 11-11-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)